

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

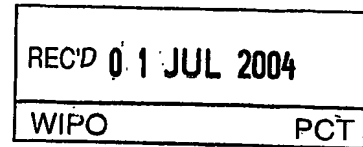
11.5.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 3 8 8 4 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 3 8 8 4 9]



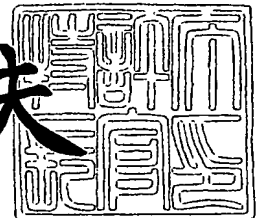
出 願 人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2205050007

【提出日】 平成15年 5月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/44
H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 渡邊 庄一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 永山 雅敏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 倉中 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池および電池充放電システム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質を主体とする活物質を持つ負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、セパレータまたはリチウムイオン導電性層と、正極とからなる非水電解質二次電池において、通常作動状態での充電終止電圧が4.25～4.5Vに設定されており、さらに前記正極の正極活物質は、異種金属が添加されたリチウム複合酸化物からなり、前記正極および前記負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極／負極＝1.3～2.2の範囲にあることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.1$ であり、MはMg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni、Caの中から選ばれた少なくとも1種)を用い、さらに前記正極および前記負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極／負極＝1.5～2.2の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ であり、かつ $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ またMはCo、Mg、Al、Ti、Sr、Caの中から選ばれた1種)を用い、さらに前記正極および前記負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極／負極＝1.3～2.0の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記正極活物質として、正極活物質Aと正極活物質Bとを所定の混合比率で混合して用いたものであり、前記正極活物質Aとして $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.1$ であり、MはMg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni、Caの中から選ばれた少なくとも1種)を用い、前記正極活物質Bとして $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ であり、かつ $0.9 \leq$

$y/z \leq 1.1$ またMはCo、Mg、Al、Ti、Sr、Caの中から選ばれた1種)を用いており、前記正極中に含まれる活物質の総重量と前記負極中に含まれる活物質の重量との比Rが、対抗する単位面積において正極/負極=1.3~2.2の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記混合比率が、正極活物質A対正極活物質Bが重量比で9:1~1:9である請求項4記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 前記正極に、前記正極活物質以外に MO_x ($0.4 \leq x \leq 2.0$ 、MはLi、Co、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni、Caの中から選ばれた少なくとも1種)を含む請求項1から5のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 請求項1から6のいずれかに記載の非水電解質二次電池を用い、充電終止電圧を4.25~4.5Vに設定した電池充放電システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオンを利用する非水電解質二次電池に関し、特に、好適な正極活物質により高電圧で作動する非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されている非水電解質二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。ここで用いられる正極活物質としてはコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$)、ニッケル酸リチウム ($LiNiO_2$) 等がある。これらの活物質はリチウム (Li) に対し4V以上の電圧を有している。

【0003】

これらのリチウムイオンを利用したリチウムイオン二次電池では、電池の充電電圧を上げるとその分だけ容量があがるため、作動電圧の高電圧化が検討されている。

【0004】

それらの中でも、マンガン (Mn) を含むリチウムスピネル酸化物は高電位でも安定なため、充電上限電圧を 4.0 V から 4.5 V の範囲に設定する構成が提案されている。(例えば特許文献 1 参照)

また、主として使われているリチウム複合コバルト酸化物では、高容量で、サイクル特性や保存特性などの諸特性に優れているが、高電圧化における充放電の繰り返し劣化や、活物質の熱安定性に劣るため、従来行なわれている通常作動状態では、充電終止電圧は、せいぜい 4.2 V (制御回路の誤差を含めると 4.25 V) であった。これ以上の電圧で作動させた場合には、特に安全性の問題があった。

【0005】

充電終止電圧を、4.2 V に設定されていたときでも、事故等で過充電状態になったときは、電池電圧が上昇するため、過充電状態においても正極活物質の結晶構造を安定に維持するために、複合酸化物に特定の元素を固溶させる技術が提案されている。(例えば、特許文献 2 参照)

また、特定の 2 種の活物質を混合することで、過充電時の電池の熱安定性の向上を目指したものも提案されている。(例えば、特許文献 3 参照)

【0006】

【特許文献 1】

特開 2001-307781 号公報

【特許文献 2】

特開 2002-203553 号公報

【特許文献 3】

特開 2002-319398 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、異常時の電池電圧の上昇ではなく、通常作動状態での充電終止電圧を 4.25 V 以上に設定した場合は、正極の利用率、つまり容量が増加するのに対し、負極の負荷は一定のため従来使われている 4.2 V 基準の電池設計をそのまま用いると電池容量のバランスが崩れてしまうという課題があった。

【0008】

本発明はこの課題を解決し、通常作動状態での充電終止電圧を4.25V以上に設定しても、安全性はもとよりサイクル特性や耐熱性そして保存特性等電池としての機能が正常に作動する高容量な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

通常作動状態での充電終止電圧を4.25V以上の様々な値に設定した場合、正負極の重量が一定とすると、正極の利用率増加および負極の負荷一定の制限から、容量比が変化してしまう。そこで電池としての容量バランスを保つためには、正極の重量を減らし、負極の重量を増加させる必要がある。さらに、正負極の活物質は電池内での位置により、充放電に関与する具合が変わる。

【0010】

本発明は、以上に鑑みてなされたものであり、負極がリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質を主体とする活物質を持つ非水電解質二次電池において、通常作動状態での充電終止電圧が4.25～4.5Vに設定されており、さらに前記正極の正極活物質は、異種金属が添加されたりリチウム複合酸化物からなり、前記正極および前記負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極／負極＝1.3～2.2の範囲にあることを特徴としたものである。

【0011】

本発明は、また、前記正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.1$ であり、MはMg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni、Caの中から選ばれた少なくとも1種)を用い、さらに前記正極および前記負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極／負極＝1.5～2.2の範囲にあるものに関する。

【0012】

本発明は、また、前記正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ であり、かつ $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ またMはCo、Mg、Al、Ti、Sr、Caの

中から選ばれた1種)を用い、さらに前記正極および前記負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極/負極=1.3~2.0の範囲にあるものに関する。

【0013】

本発明は、また、前記正極活物質として、正極活物質Aと正極活物質Bとを所定の混合比率で混合して用いたものであり、前記正極活物質Aとして $Li_xCo_{1-y}MyO_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.1$ であり、MはMg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni、Caの中から選ばれた少なくとも1種)を用い、前記正極活物質Bとして $Li_xNi_yMn_zM_{1-y-z}O_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ であり、かつ $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ またMはCo、Mg、Al、Ti、Sr、Caの中から選ばれた1種)を用いており、前記正極中に含まれる活物質の総重量と前記負極中に含まれる活物質の重量との比Rが、対抗する単位面積において正極/負極=1.3~2.2の範囲にあるものに関する。

【0014】

この時、前記混合比率が、正極活物質A対正極活物質Bが重量比で9:1~1:9であるのが好ましい。

【0015】

本発明は、また、正極に、上述のいずれかの正極活物質以外に MO_x ($0.4 \leq x \leq 2.0$ 、MはLi、Co、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni、Caの中から選ばれた少なくとも1種)を含むものに関する。

【0016】

本発明は、さらに、上述のいずれかに記載の非水電解質二次電池を用い、充電終止電圧を4.25~4.5Vに設定した電池充放電システムに関する。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解質二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質を主体とする活物質を持つ負極と、リチウムイオン伝導性の非水電解質と、セパレータもしくはリチウムイオン導電性層と、正極からなる非水電解質二次電池において、

通常作動状態での充電終止電圧が4.25～4.5Vに設定されており、さらに前記正極の正極活物質は、異種金属が添加されたりチウム複合酸化物からなり、前記正極および前記負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極／負極＝1.3～2.2の範囲にあるものである。

【0018】

本発明のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質を主体とする負極としては、従来公知のものが使える。例えばリチウムをドーピング・脱ドーピングすることが可能な材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭素等の炭素材料などが挙げられる。これらの中でも、特に黒鉛が好ましい。

【0019】

本発明のリチウムイオン伝導性の非水電解質としては、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、公知の材料及び添加剤を使用することができる。なかでもエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などの環状カーボネート類とジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの非環状カーボネート類との混合系が好ましい。また、リチウム塩としては、本発明では特に限定されず、非水電解質二次電池で通常用いられているものがいずれも使用できる。このように本発明に用いる非水電解質二次電池の電解質としては、本発明では特に限定されず、非水電解質二次電池で通常用いられているものがいずれも使用できる。またこれらの電解質を2種類以上混合することも同様の効果を得ることが出来る。

【0020】

本発明に用いられるセパレータもしくはリチウムイオン導電性層としては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正負極材料、結着剤、導

電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ のものをを用いることができる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には $30 \sim 80\%$ であることが望ましい。また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンが好ましい。

【0021】

本発明の正極は、異種金属が添加されたリチウム複合酸化物を正極活物質として用いたものである。異種金属が添加されていないリチウム複合酸化物、たとえばコバルト酸リチウムでは、非水電解質二次電池における電池電圧が 4.2V 付近（正極電位が金属 Li に対して 4.25V 付近）から 4.45V となる充電状態では、六方晶系から単斜晶系へと相転移する。さらに電池を充電することにより、複合酸化物は六方晶系へ相転移するが、 4.6V 付近から、再度、単斜晶系が出現する。これらの単斜晶系の結晶構造は、結晶全体が歪むことによって出現するものである。従って、単斜晶系の複合酸化物では、結晶構造を維持する中心的役割を担っている酸素イオンと、その周囲に存在する金属イオンとの結合力が低下し、複合酸化物の耐熱性は著しく低下することが知られている。

【0022】

そこで本発明では、リチウム複合酸化物に対し、異種金属を少量添加することにより結晶の安定性を増し、高電圧に設定された電池においても正常に作動するようにしている。

【0023】

本発明に係る好ましい異種金属が添加されたリチウム複合酸化物としては、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.1$)であり、 M は Mg 、 Al 、 Ti 、 Sr 、 Mn 、 Ni 、 Ca の中から選ばれた少なくとも1種であるものが挙げられる。なお、 x の値は電池の充放電により変化する

【0024】

合成直後の一般式においては、 x 値は、 $1.0 \leq x \leq 1.03$ を満たすことが好ましい。この場合、たとえ活物質原料の高温焼成を行ったとしても、活物質におけるリチウム欠損の発生が抑制されるため、構造安定性の高い活物質を得ることが可能になる。 x が 1.03 を超えると、リチウムが過剰になりすぎ、活物質が比較的強いアルカリ性を呈して電極形成時の安定性が損なわれ、また、Al 芯材の腐蝕が起こる場合がある。合成直後の活物質の x が 1.0 以上であればリチウム欠損の発生を抑制する効果は得られるが、活物質の構造安定性をより高めるには、 x が 1.01 以上であることが特に好ましい。

【0025】

一方、 x が 1 未満では、高性能活物質の合成に必要なリチウムが不足する。すなわち、活物質に含まれる Co_3O_4 などの副生成物の含有率が高くなり、 Co_3O_4 に起因する電池内部でのガス発生、容量低下などが起こる。

【0026】

元素Mは、前述のように結晶の安定のために必要な元素である。Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni および Ca のなかでは、特に、Mg、Al、Mn を用いることが好ましい。元素Mの安定化の効果を得るには、少なくとも $0.005 \leq y$ を満たす必要があるが、 $0.1 < y$ になると、活物質の容量低下が問題になる。

【0027】

前述の正極活物質の中でも特に、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.02$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq z < 0.05$) を正極活物質として用いたものが好ましい。リチウム電位で 4.8V になっても熱安定性は 4.2V とほとんど変わらない。

【0028】

この詳細なメカニズムは現在まだ不明であるが、以下のように考えている。

【0029】

マグネシウム (Mg) の好適な量の置換により、充電により Li が抜けていっ

たときの結晶の安定性が増し、酸素の脱離などが見られなくなる。別の観点では、本発明の正極活物質は電子伝導性が高いため、ある種の導電材としての効果により、正極極板内に均一な電位分布を形成し、その結果、局部的に周辺より高電圧状態となるC oが相対的に減少し、その結果熱安定性の低下を抑制するのではないかと考えている。

【0030】

ここで、 x が1未満になるとC oなどの金属の酸化物が不純物として生成し易くなり、サイクル時のガス発生などが起こり不適である。また、 a が1.03を超えると活物質の塩基性が増し、芯材の腐食等が起こるため不適である。

【0031】

また、Mgの置換量である y が、0.005未満であると本発明の効果がでなくなり、0.1を超えると容量の低下等が見られるようになる。

【0032】

一方、Alは、理由は定かではないが、構造安定化から耐熱性向上を実現するMgの働きをさらに強固にする効果が有る。しかし、置換量は少量である必要があり、0.05以上では容量の低下等が見られるようになる。ただし、0.001以上であれば本発明の効果が有る。

【0033】

本発明に係る好ましい異種金属が添加されたりチウム複合酸化物としては、 $Li_xNi_yMn_zM_{1-y-z}O_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ であり、かつ $0.9 \leq y/z \leq 1.1$)であり、MはC o、Mg、Al、Ti、Sr、Caの中から選ばれた1種であるものが挙げられる。なお、 x の値は電池の充放電により変化する。

【0034】

合成直後の一般式においては、 x 値は、 $1.0 \leq x \leq 1.03$ を満たすことが好ましい。この場合、たとえ活物質原料の高温焼成を行ったとしても、活物質におけるリチウム欠損の発生が抑制されるため、構造安定性の高い活物質を得ることが可能になる。 x が1.03を超えると、リチウムが過剰になりすぎ、活物質が比較的強いアルカリ性を呈して電極形成時の安定性が損なわれ、また、Al芯

材の腐蝕が起こる場合がある。合成直後の活物質の x が 1.0 以上であればリチウム欠損の発生を抑制する効果は得られるが、活物質の構造安定性をより高めるには、 x が 1.01 以上であることが特に好ましい。

【0035】

一方、 x が 1 未満では、高性能活物質の合成に必要なリチウムが不足する。すなわち、活物質に含まれる副生成物の含有率が高くなり、電池内部でのガス発生、容量低下などが起こる。

【0036】

また、Ni 量示す y と Mn 量示す z が、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ であり、かつ $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ の範囲でのみ、結晶構造が六方晶系に属しているが、X線解析結果などから特異な挙動を示す特異点であり、Co、Mg、Al、Ti、Sr、Ca の添加により高電圧でも安定になるが、組成範囲は前述の範囲を満たす必要がある。

【0037】

さらに、以上述べた二つの実施の形態である正極活物質、つまり前正極活物質 $A: Li_x Co_{1-y} MyO_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.1$ であり、M は Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni、Ca の中から選ばれた少なくとも 1 種) と正極活物質 B として $Li_x Ni_y Mn_z M_{1-y-z} O_2$ ($1.0 \leq x \leq 1.03$ 、 $0.3 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq z \leq 0.5$ であり、かつ $0.9 \leq y/z \leq 1.1$ また M は Co、Mg、Al、Ti、Sr、Ca の中から選ばれた 1 種) を混合しても、互いに阻害されることが無く好適である。

【0038】

この時、前記混合比率が、正極活物質 A 対正極活物質 B が重量比で 9:1 ~ 1:9 であると正極活物質 A の電子伝導性と正極活物質 B の高容量性が相補的效果を表すのでさらに好ましい。

【0039】

また、本発明の非水電解質二次電池において、前記正極および負極中に含まれる活物質の重量比 R が対抗する単位面積において正極/負極 = 1.3 ~ 2.2 の範囲にあるのが好ましく、正極の負荷が大きい分、正極活物質の重量を少なくで

きるという作用がある。この作用効果からは、この重量比は容量比で表しても同じで有るが、電池を実際に製作する時は、活物質を重量で計り取り、規定の重量で製作するので、重量比で規定する方が、分かりやすく明瞭である。

【0040】

ここで、重量比Rが1.3未満であると実質的な負極重量が正極に対して非常に多くなり、電池が高温に置かれた場合に電池としての熱安定性が低下する。また、前記正極および負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極/負極=2.2を超えると正極負荷に対して負極負荷が大きすぎるため、サイクルを経過したときにリチウム金属が負極上に析出するなど電池の信頼性が低下する。

【0041】

また、正極活物質Aの時は、重量比Rが1.5~2.2の範囲にあることがより好ましく、正極活物質Bの時は、重量比Rが1.3~2.0の範囲にあることが好ましく、両者を混合した時は、重量比Rが1.3~2.2の範囲にあることが好ましい。

【0042】

正極活物質以外に MO_x ($0.4 \leq x \leq 2.0$ 、MはLi、Co、Mg、Al、Ti、Sr、Mn、Ni、Caの中から選ばれた少なくとも1種)を含むものも好適である。

【0043】

また、本発明の電池充放電システムは、充電終止電圧が4.25~4.5Vに設定された充電器により、本発明の非水電解質二次電池を充電し、その充電された非水電解質二次電池を、携帯電話またはパーソナルコンピュータなどの使用機器に電源として配置し用いるものである。

【0044】

【実施例】

以下、本発明の具体例について図面を参照しながら説明する。

<実施例1>

(電池の作成)

図1に本実施例で用いた角型非水電解質二次電池（厚さ5.2mm、幅34mm、高さ50mm）を示す。この図より明らかなように、セパレータを介して、帯状正極板と負極板を複数回渦巻状に巻回して、極板群1が構成される。正極板と負極板にはそれぞれアルミニウム製正極リード2およびニッケル製負極リード3を溶接している。極板群の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リングを装着し、アルミニウム製電池ケース4内に収容する。正極リード2の他端をアルミニウム製封口板5にスポット溶接し、また負極リード3の他端は封口板5の中心部にあるニッケル製負極端子6の下部にスポット溶接する。電池ケース4の開口部周囲と封口板5とをレーザー溶接し、所定量の非水電解液を注入口8から注入する。最後に注入口8をアルミニウム製の栓を用いてレーザー溶接し、電池が完成する。

【0045】

まず、正極の作成に関して、 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質とした。

【0046】

この正極活物質100重量部に導電材としてアセチレンブラック3重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンが5重量部になるようにポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリジノン溶液を調整し、攪拌混合してペースト状の正極合剤を得た。次に、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を集電体とし、その両面に前記ペースト状正極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーで圧延を行い、所定寸法に裁断して正極板とした。正極板に含まれる活物質の量は、アルミニウム芯材上の片面単位面積あたり $22.8\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

【0047】

また、負極は以下のように作製した。まず、平均粒径が約 $20\mu\text{m}$ になるように粉碎、分級した鱗片状黒鉛と結着剤のスチレン/ブタジエンゴム3重量部を混合した後、黒鉛に対しカルボキシメチルセルロースが1%となるようにカルボキシメチルセルロース水溶液を加え、攪拌混合しペースト状負極合剤とした。厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔を集電体とし、その両面にペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥後圧延ローラーを用いて圧延を行い、所定寸法に裁断して負極板とした。負極板に含まれる活物質の量は正極と対抗する銅芯材上の片面単位面積あたり 11.4

mg/cm²であった。

【0048】

なお、負極板は正極板より面積を大きくして正極と対抗させるのが一般的である。しかし、正極と対抗しない負極活物質は充放電反応に関与しないため、本願では正極板と対抗する単位面積あたりの正極、負極活物質について規定するものである。

【0049】

そして、上述のように作製した帯状の正極、負極および厚さ25μmの微多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを渦巻状に巻回した。この時の重量比Rは2.0であった。

【0050】

非水電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを30:70の割合で調整した溶媒に1.0mol/lのLiPF₆を溶解したものをを用い、これを注液した後密封栓した。このようにして作製した電池を本発明の実施例1の電池6とした。

【0051】

さらに正極および負極の活物質の重量を変えることにより重量比を(表1)のように変えた以外は電池6と同様にして電池1から5および7から9を作成した。

【0052】

比較のために、正極活物質としてLiCoO₂のみを使用した以外は電池6と同様にして電池を作成し、比較の電池Aとした。

(実験評価)

前述のように作成した電池1から9および比較の電池Aを環境温度20℃で充放電サイクルを500回行った。充電条件は最大電流600mA、充電終止電位が4.25V、4.4V、4.5Vそれぞれでの定電圧充電を2時間とした。放電条件は電流値600mA、放電終止電位3.0Vの定電流で行い、500サイクル経過後の放電容量を測定し、初期容量に対する比率で評価を表した。

【0053】

また、初期容量の確認が終わった電池を、充電条件は最大電流 6 0 0 m A、充電終止電位が 4 . 2 V、4 . 2 5 V、4 . 4 V、4 . 5 V でそれぞれでの定電圧充電を 2 時間行った電池を温度槽にて 5 °C / m i n で昇温し、熱暴走に至る限界温度の測定を行った。(熱暴走限界温度と表記)

(表 1) に実施例および比較例の電池の正負極活物質の重量と重量比 R、(表 2) に各設定電圧での 5 0 0 サイクル後容量維持率、(表 3) に各電池の各設定電圧での加熱昇温テストにおける熱暴走限界温度の評価結果を示す。

【0 0 5 4】

【表 1】

	正極活物質	正極／負極比率	活物質重量(mg/cm ²)	
			正極	負極
電池1	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.01} O ₂	1.20	18.8	15.7
電池2	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.01} O ₂	1.30	19.3	14.8
電池3	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.01} O ₂	1.40	19.8	14.1
電池4	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.01} O ₂	1.50	20.3	13.5
電池5	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.01} O ₂	1.75	21.5	12.3
電池6	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.01} O ₂	2.00	22.8	11.4
電池7	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.01} O ₂	2.20	23.7	10.8
電池8	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.01} O ₂	2.30	24.3	10.6
電池9	LiCo _{0.94} Mg _{0.05} Al _{0.01} O ₂	2.40	24.8	10.3
電池A	LiCoO ₂	2.00	22.8	11.4

【0 0 5 5】

【表 2】

	正極活物質	R	充電電圧		
			4. 25V	4. 4V	4. 5V
電池1	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.20	76%	73%	70%
電池2	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.30	78%	74%	73%
電池3	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.40	79%	76%	74%
電池4	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	80%	82%	80%
電池5	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.75	81%	81%	80%
電池6	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	80%	77%	75%
電池7	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.20	79%	74%	73%
電池8	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.30	70%	64%	59%
電池9	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.40	65%	50%	40%
電池A	LiCoO_2	2.00	45%	39%	31%

【0056】

【表 3】

	正極活物質	R	充電電圧			
			4. 2V	4. 25V	4. 4V	4. 5V
電池1	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.20	160	154	152	150
電池2	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.30	166	162	160	155
電池3	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.40	170	166	164	160
電池4	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.50	175	173	172	170
電池5	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	1.75	173	171	172	170
電池6	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.00	174	173	171	171
電池7	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.20	173	172	172	172
電池8	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.30	170	162	160	155
電池9	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	2.40	168	158	150	150
電池A	LiCoO_2	2.00	162	152	141	135

【0057】

(表 2) からわかる通り、本実施例の $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質に用いた実施例の電池 1 ~ 9 は、比較例の正極活物質に従来の LiCo

O₂を用いた電池に比べて、サイクル特性が良好で、特に充電電圧が高くなった場合においても高い容量維持率を維持している。

【0058】

劣化した電池を分解し、観察を行った結果、正極活物質にLiCoO₂を用いた比較例の電池においては、サイクル末期において正極のX線回折分析を行うと正極活物質の結晶構造が変化しており、高い電圧で充放電を繰り返すことにより正極活物質が顕著に劣化していることがわかった。これに対し、本発明のLiC_{0.94}Mg_{0.05}Al_{0.01}O₂を用いた電池では、500サイクルを経過した電池について正極のX線回折分析を行うと正極活物質の結晶構造は初期の構造を維持しており、高い電圧で充放電を繰り返しても結晶構造が安定であることが確認された。

【0059】

また、電池の正極および負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極/負極=2.2以下の範囲にある電池1~7は、充電電圧を上げた場合においてもサイクル特性は電池8、9の活物質の対抗する単位面積における重量比Rが2.2より大きい電池に比べて更に良好であった。同様に電池8、9の電池においてはX線回折による分析を行った結果、正極の結晶構造に変化はなく、正極の劣化は認められなかったが、活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極/負極=2.3以上と負極重量比が小さいため、充電時の負極負荷が大きく、負極電位が常に低い状態にあり、電解液の還元分解性生物が蓄積し、充放電反応を妨げていることが明らかとなった。

【0060】

このため、リチウムイオンの移動抵抗が上昇しサイクルを重ねるとサイクル特性が低下したものと推定された。

【0061】

以上の結果より、本発明の正極活物質を用いた電池は充放電の電圧が4.25V~4.5Vと高い電圧の使用領域においても高いサイクル特性を示すことがわかった。特に対抗する単位面積における重量比Rが2.2より小さい電池では特に良好なサイクル特性が得られることがわかった。

【0062】

次に高い電圧に充電された電池の安全性を評価した。

(表3) からわかる通り、比較例の正極活物質に LiCoO_2 を用いた電池では 4.2 V の充電電圧では熱暴走限界温度が 160℃ と高い安定性を示すが、充電電圧を上げていくと顕著に熱暴走限界温度は低下し、電池としての安全性が低下していることがわかる。これに対し本実施例の $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を正極活物質に用いた電池 1～9 では充電電圧が 4.5 V と非常に高い充電電圧であっても熱暴走限界温度は 150℃ 以上を維持しており、極めて安全性が高く、正極活物質への Mg, Al 添加効果が明確に現れていることを確認した。

【0063】

また、更に正極および負極中に含まれる活物質の重量比 R が、対抗する単位面積において 1.5 以上 2.2 以下の範囲にある電池 4～7 は、充電電圧を 4.5 V に上げた場合においても熱暴走限界温度が 170℃ 以上と更に安定であり好ましい。

【0064】

活物質の重量比 R が、対抗する単位面積において 1.4 以下の電池では、正極に比べ負極の合材比率が極端に大きいため、負極と電解液との分解反応による発熱がセル全体の安全性を支配してしまったために安全性がやや低下したものと考えられた。特に、重量比 R が 1.2 の電池は良くなかった。

【0065】

以上の結果より、本発明の正極活物質を用いた電池は充放電の電圧が 4.25 V～4.5 V と高い電圧の使用領域においても高い安全性を示すことがわかった。特に対抗する単位面積における重量比 R が 1.5 より大きい電池では特に良好なサイクル特性が得られることがわかった。

【0066】

以上の2つの試験結果から総合的に考えると正極および前記負極中に含まれる活物質の重量比 R が、対抗する単位面積において正極/負極 = 1.3～2.2 の範囲にある電池および電池充放電システムを用いることにより、さらに高容量な電池が実現できる。

【0067】

特に、正極および負極中に含まれる活物質の重量比 R が、対抗する単位面積において正極／負極＝1.5～2.2の範囲にある電池は、充電電圧が4.25V～4.5Vと高い電圧であってもサイクル特性と安全性が優れており、特に好ましいことがわかった。

【0068】

なお、添加元素がMg, Al以外の元素であるTi, Sr, Mn, Niでも同様の結果が得られた。

<実施例2>

本発明の正極活物質として $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ を用いた以外は、実施例1と同様にして(表4)に示した重量比により、電池10から18を作成し、実施例1と同様の実験評価を行なった。

【0069】

(表5)に各設定電圧での500サイクル後容量維持率、(表6)に各電池の各設定電圧での加熱昇温テストにおける熱暴走限界温度の評価結果を示す。

【0070】

【表 4】

	正極活物質	正極/負極比率	活物質重量(mg/cm ²)	
			正極	負極
電池10	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.20	18.8	15.7
電池11	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.30	19.3	14.8
電池12	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.40	19.8	14.1
電池13	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.50	20.3	13.5
電池14	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.75	21.5	12.3
電池15	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.00	22.8	11.4
電池16	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.20	23.7	10.8
電池17	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.30	24.3	10.6
電池18	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.40	24.8	10.3
電池A	LiCoO ₂	2.00	22.8	11.4

【0071】

【表 5】

	正極活物質	R	充電電圧		
			4.25V	4.4V	4.5V
電池10	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.20	78%	75%	73%
電池11	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.30	79%	78%	76%
電池12	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.40	80%	82%	80%
電池13	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.50	82%	81%	81%
電池14	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	1.75	81%	81%	80%
電池15	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.00	79%	75%	74%
電池16	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.20	76%	75%	72%
電池17	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.30	70%	68%	62%
電池18	LiNi _{0.4} Mn _{0.4} Co _{0.1} Mg _{0.1} O ₂	2.40	66%	55%	43%
電池A	LiCoO ₂	2.00	45%	39%	31%

【0072】

【表 6】

	正極活物質	R	充電電圧			
			4.2V	4.25V	4.4V	4.5V
電池10	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.20	174	173	171	171
電池11	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.30	173	171	172	170
電池12	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.40	175	173	171	170
電池13	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.50	174	171	170	170
電池14	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	1.75	173	172	171	170
電池15	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.00	173	172	171	172
電池16	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.20	170	162	160	155
電池17	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.30	168	158	150	150
電池18	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$	2.40	165	160	150	154
電池A	LiCoO_2	2.00	162	152	141	135

【0073】

(実験1)と同様に、本発明の正極活物質を使用した電池11～16は、優れたサイクル特性と安全性を示した。

【0074】

特に、正極および負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において1.3～2.0の範囲にある電池11から15は、充電電圧が4.25V～4.5Vと高い電圧であってもサイクル特性と安全性が優れており、特に好ましいことがわかった。

【0075】

なお、添加元素がMg, Co以外の元素であるAl, Ti, Sr, Caでも同様の結果が得られた。

【0076】

【発明の効果】

以上述べたとおり、本発明の非水電解液二次電池を使用すれば、通常作動状態での充電終止電圧を4.25V以上に設定しても、安全性はもとよりサイクル特性や耐熱性そして保存特性等電池としての機能が正常に作動する高容量な非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

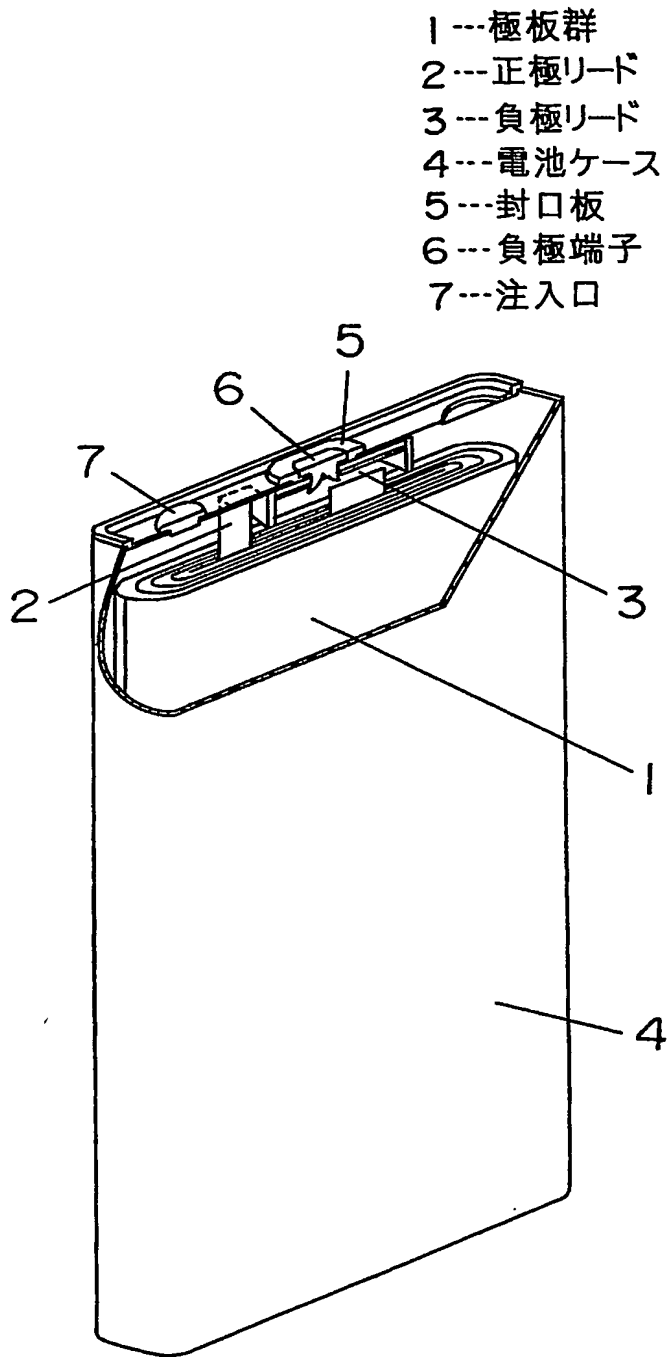
本実施例において作成した電池の斜視図（一部切り欠き図）

【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 注入口

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常作動状態での充電終止電圧を4.25V以上に設定しても、安全性はもとよりサイクル特性や耐熱性そして保存特性等電池としての機能が正常に作動する高容量な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 通常作動状態での充電終止電圧が4.25～4.5Vに設定されており、さらに正極活物質は、異種金属が添加されたりチウム複合酸化物からなり、正極および負極中に含まれる活物質の重量比Rが、対抗する単位面積において正極／負極＝1.3～2.2の範囲にある非水電解質二次電池。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 3 8 8 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社